

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-294311

(P2002-294311A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 2 2 F 9/30

識別記号

F 1

B 2 2 F 9/30

テーマコード\* (参考)

Z 4 K 0 1 7

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-96834(P2001-96834)

(22) 出願日 平成13年3月29日 (2001.3.29)

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

(72) 発明者 林 一之

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

(72) 発明者 森井 弘子

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

(72) 発明者 大杉 峰子

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属粒子粉末の製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、微細で分散性に優れた緻密で純度が高い球状金属粒子粉末を生産性よく得ることができる金属粒子粉末の製造法に関するものである。

【解決手段】 酢酸ニッケル水溶液若しくはギ酸ニッケル水溶液又は酢酸銅水溶液若しくはギ酸銅水溶液を噴霧熱分解溶液として用いて噴霧熱分解法によって球状金属粒子粉末を得る金属粒子粉末の製造法において、前記噴霧熱分解溶液を減圧して噴霧する金属粒子粉末の製造法である。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酢酸ニッケル水溶液若しくはギ酸ニッケル水溶液又は酢酸銅水溶液若しくはギ酸銅水溶液を噴霧熱分解溶液として用いて噴霧熱分解法によって球状金属粒子粉末を得る金属粒子粉末の製造法において、前記噴霧熱分解溶液を減圧して噴霧することを特徴とする金属粒子粉末の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、微細で分散性に優れた緻密で純度が高い球状金属粒子粉末を生産性よく得ることができる金属粒子粉末の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、各種電子機器の小型化、高性能化及び軽量化に伴い、電子機器部品、例えば積層コンデンサなどに対しても小型化、高容量化の要求が強まっている。

【0003】そして、前記積層コンデンサの主要部は、複数の誘電体層と内部電極が交互に積層されたコンデンサ本体と外部電極から構成されており、積層コンデンサの小型化及び高容量化を図るために、誘電体層と内部電極を薄くして多層化する手法が知られている。

【0004】そして、前記積層コンデンサに供せられるニッケル粒子粉末や銅粒子粉末は、通常ペースト化して用いられるため、薄く、均一な皮膜が形成できること、デラミネーション（層間剥離現象）等の発生を抑制するために焼成時の収縮が小さいこと及び電気抵抗が小さいこと等の理由から、凝集がなく分散性に優れ、しかも緻密で純度が高いことが要求されている。

【0005】また、従来の内部電極層は通常1～2μm程度であったため、これに用いられるニッケル粒子粉末や銅粒子粉末の粒子サイズは、0.1～1μm程度の粒子サイズのものが用いられていたが、近時における積層コンデンサの小型化及び高容量化の要求から、内部電極の薄層化による積層コンデンサの多層化が進んでおり、それに伴いニッケル粒子粉末や銅粒子粉末の粒子サイズの微粒子化が望まれている。

【0006】上記のような特性を有する金属粒子粉末の製造法としては、特開平5-105922号公報に開示されている熱分解法又は特開平8-170112号公報、特開平11-80818号公報及び特開平11-236607号公報に開示されている噴霧熱分解法が知られている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】前掲各公報記載の球状ニッケル粒子粉末や球状銅粒子粉末を工業的に製造する場合には、次のような問題点がある。

【0008】即ち、特開平5-105922号公報には、無水ギ酸ニッケルを非酸化性雰囲気下又は減圧下において160～300℃で熱分解して0.05～0.3

μmのニッケル微粒子粉末を得る方法が記載されているが、得られるニッケル粒子は真球状を呈しておらず、また、原料中に含まれる不純物を含んでいるため、純度が要求される用途においては不利となる。

【0009】また、特開平8-170112号公報には、噴霧熱分解を特定の加熱温度領域で行う方法が記載されているが、特定の加熱温度領域におけるキャリアガスの流速などの滞留時間が考慮されておらず、粒径の揃った緻密な球状ニッケル粒子粉末や球状銅粒子粉末を工業的に得ることは困難である。

【0010】また、特開平11-80818号公報記載の噴霧熱分解法は、還元性ガスを1～35vol%（実施例では16.7vol%）含ませたキャリアガスを用いているので、工業的に不利である。

【0011】また、特開平11-236607号公報記載の噴霧熱分解法では、添加剤としてアンモニア又は過酸化水素溶液を用いて錯体化することにより、還元性ガスを用いることなく金属粒子粉末を製造しているが、錯体を形成する必要があることから工業的とは言い難いものである。

【0012】また、特開平8-170112号公報、特開平11-80818号公報及び特開平11-236607号公報には、噴霧熱分解における噴霧方法として、二流体ノズルや超音波噴霧が記載されているが、各公報の実施例に示されている通り、これらの方法で得られる球状金属粒子粉末は、粒子サイズが0.6～1.3μmと大きいものである。そのため、粒子サイズの小さい金属粒子粉末を得るためには原料溶液濃度を薄くする等の製造条件を制御することが必要となるため生産性が悪く、微細化にも限度がある。

【0013】なお、特開平3-131560号公報には、超伝導体を構成する各種金属粉体をそれぞれ噴霧熱分解によって個々の金属酸化物粒子粉末を得た後、加熱焼結して超伝導体を製造する方法が記載されているが、銅化合物として酢酸銅(Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>)を用いると共に酸素をキャリアガスとして用いて噴霧熱分解法によって酸化銅(CuO)を得ており、還元雰囲気下で金属粒子粉末を得ることについては考慮されていない。

【0014】そこで、本発明は、分散性に優れた緻密で純度が高い球状金属粒子粉末を噴霧熱分解法によって生産性よく製造することを技術的課題とする。

## 【0015】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0016】即ち、本発明は、酢酸ニッケル水溶液若しくはギ酸ニッケル水溶液又は酢酸銅水溶液若しくはギ酸銅水溶液を噴霧熱分解溶液として用いて噴霧熱分解法によって球状金属粒子粉末を得る金属粒子粉末の製造法において、前記噴霧熱分解溶液を減圧して噴霧することを

特徴とする金属粒子粉末の製造法である。

【0017】本発明の構成を詳述すれば、次の通りである。

【0018】本発明に用いる噴霧熱分解溶液は、酢酸ニッケル水溶液若しくはギ酸ニッケル水溶液又は酢酸銅水溶液若しくはギ酸銅水溶液であり、当該各水溶液を減圧噴霧して噴霧熱分解を行うことにより、キャリアガス中に含有させる還元性ガスの使用量を低減することができると共に、目的とする球状金属粒子粉末を生産性よく得ることができる。

【0019】噴霧熱分解溶液の濃度は、目的とする金属粒子粉末の粒子サイズとマイクロフィルターの細孔径に応じて決めればよく、 $0.001\text{mol/l}$ 以上が好ましく、より好ましくは $0.005\text{mol/l}$ 以上である。 $0.001\text{mol/l}$ 未満の場合には、得られる球状金属粒子粉末の収量が低く、生産性が低下するため好ましくない。得られる球状金属粒子粉末の粒度分布を考慮すれば、噴霧熱分解溶液の濃度の上限値は好ましくは $0.5\text{mol/l}$ であり、より好ましくは $0.4\text{mol/l}$ である。

【0020】本発明における噴霧熱分解法では、噴霧熱分解溶液を減圧雰囲気下、マイクロフィルターを通すことによって噴霧する。マイクロフィルターの細孔径は、目的とする金属粒子粉末の粒子径に応じて決めればよいが、 $1\sim 100\mu\text{m}$ が好ましい。また、系内の圧力は、常に一定になるようコントロールする必要があり、 $1.33\sim 93.1\text{kPa}$ の間が好ましい。

【0021】マイクロフィルターを通して噴霧した液滴は、還元性ガスを含有するキャリアガスによって加熱炉中に導入される。還元性ガスとしては水素ガス、COガス、アンモニアガス等を用いることができるが、工業的には水素ガスが好ましい。キャリアガスとしては不活性ガスであれば特に限定されるものではないが、好ましくは窒素である。

【0022】本発明においては酢酸塩水溶液又はギ酸塩水溶液を用いるため、還元性ガスを少なくすることができる。還元性ガスの濃度は $1.0\text{vol}\%$ 未満が好ましく、より好ましくは $0.9\text{vol}\%$ 以下である。

【0023】キャリアガスの流速は $1.0\sim 10\text{cm/sec}$ が好ましい。

【0024】加熱炉は、5段以上設けることが好ましく、3段目以降で最高温度に達するように温度勾配を持たせることが好ましい。1段目から高温で加熱した場合には、急激な反応が生じるため緻密な球状金属粒子粉末を得ることが困難となる。

【0025】加熱炉の温度は、具体的には1段目が $200\sim 400^\circ\text{C}$ であり、2段目が $450\sim 650^\circ\text{C}$ 、3段目以降が $750\sim 1000^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

【0026】また、加熱炉の1段の長さLと炉芯管の直径Dの比 $L/D$ は5以上であることが好ましい。 $L/D$

が5未満の場合には、1つの加熱炉に滞留する時間が短くなるため得られる球状金属粒子粉末の粒度分布が悪くなる。工業的な生産性を考慮した場合、 $L/D$ の上限値は50である。

【0027】熱分解が終了した金属粒子粉末は、常法に従い、バグフィルター、電気集じん機などによって集める。

【0028】本発明によって得られるニッケル粒子粉末は、球状を呈しており、平均粒子径が $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ であり（必要に応じて $0.005\sim 0.08\mu\text{m}$ にできる）、幾何標準偏差値が2.0以下であり（必要に応じて1.8以下にできる）、BET比表面積値が $1\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ であり（必要に応じて $1.5\sim 80\text{m}^2/\text{g}$ にできる）、密度比が $0.75\sim 1.0$ であり（必要に応じて $0.8\sim 1.0$ にできる）、体積固有抵抗値が $1.0\sim 9.5\times 10^3\Omega\cdot\text{cm}$ （必要に応じて $1.0\sim 5.0\times 10^3\Omega\cdot\text{cm}$ にできる）である。また、結晶性は4000以上である。

【0029】本発明によって得られる銅粒子粉末は、球状を呈し、平均粒子径が $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ であり（必要に応じて $0.005\sim 0.08\mu\text{m}$ にできる）、幾何標準偏差値が2.0以下（必要に応じて1.8以下にできる）、BET比表面積値が $1\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ であり（必要に応じて $1.5\sim 80\text{m}^2/\text{g}$ にできる）、密度比が $0.75\sim 1.0$ であり（必要に応じて $0.8\sim 1.0$ にできる）、体積固有抵抗値が $1.0\sim 9.5\times 10^3\Omega\cdot\text{cm}$ （必要に応じて $1.0\sim 5.0\times 10^3\Omega\cdot\text{cm}$ にできる）である。また、結晶性は4000以上である。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0031】粒子粉末の平均粒子径は、電子顕微鏡写真を縦方向及び横方向にそれぞれ4倍に拡大した写真に示される粒子約350個について、粒子径を測定し、その平均値で示した。

【0032】粒子粉末の粒子径の幾何標準偏差値は次の方法により求めた値で示した。即ち、前記拡大写真に示される粒子の粒子径を測定した値を、その測定値から計算して求めた粒子の実際の粒子径と個数から、統計学的手法に従って、対数正規確率紙上の横軸に粒子径を、縦軸に所定の粒子径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数（積算フルイ下）を百分率でプロットした。そしてこのグラフから粒子の累積個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する粒子径の値を読み取り、幾何標準偏差値＝（積算フルイ下84.13%における粒子径）／（積算フルイ下50%における粒子径（幾何平均径））に従って算出した値で示した。幾何標準偏差値が1に近いほど、粒子の粒子径の粒度が優れていることを意味する。

【0033】比表面積値はBET法により測定した値で示した。

【0034】粉体の密度比は、「マルチボリューム 密度計 1305型」(マイクロメリティクス社製)を用いて各粉体の密度を測定し、各金属粉体の真密度( $Ni = 8.845 \text{ g/cm}^3$ 、 $Cu = 8.92 \text{ g/cm}^3$ )との比によって求めた。

【0035】金属粒子粉末の結晶性は、「X線回折装置 RAD-11A」(理学電機工業株式会社製)(管球:Fe)を使用し、 $2\theta$ が $3 \sim 105^\circ$ の範囲で測定し、得られた最強線のピーク強度で示した。

【0036】金属粒子粉末の体積固有抵抗値は、先ず、試料粒子粉末0.5gを秤り取り、KBr錠剤成形器(株式会社島津製作所製)を用いて、 $1.372 \times 10^7 \text{ Pa}$ ( $140 \text{ Kg/cm}^2$ )の圧力で加圧成形を行い、円柱状の被測定試料を作製した。

【0037】次に、被測定試料(円柱状)を $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度60%の環境下に12時間以上曝露した後、この被測定試料をステンレス電極の間にセットし、ホイートストンブリッジ(TYPE2768、横河北辰電機株式会社製)で15Vの電圧を印加して抵抗値 $R(\Omega)$ を測定する。

【0038】次に、被測定試料の上面の面積 $A(\text{cm}^2)$ と厚み $t(\text{cm})$ を測定し、数1にそれぞれの測定値を代入して、体積固有抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ )を求めた。

【0039】

【数1】

体積固有抵抗値( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) =  $R \times (A/t)$

但し、 $R$ は実測の抵抗値である。

【0040】<球状金属粒子粉末の製造>濃度が0.15mol/lの酢酸ニッケル水溶液を細孔径 $3.0 \mu\text{m}$ のマイクロフィルターを通して、系内圧力が66.5kPaの雰囲気下の加熱炉中に噴霧し、系内の圧力を66.5kPaで一定に制御して水素ガスを0.5vol%含有する窒素ガスをキャリアガスとして流速 $5.0 \text{ cm/sec}$ で系内に導入した。なお、用いた加熱炉の $L/D$ は30であった。

【0041】加熱炉の一段目から五段目までの加熱温度をそれぞれ $300^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ とし、エアロゾル中の溶剤を徐々に蒸発させた後、熱処理を行って、エアロゾル中で熱分解反応を生じさせた。加熱炉出口にバグフィルターを設置して粒子を捕集した。

【0042】得られたニッケル粒子粉末は球状を呈しており、平均粒子径が $0.025 \mu\text{m}$ 、幾何標準偏差値が1.48、BET比表面積値が $41.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、密度比が0.80、体積固有抵抗値が $4.1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 、結晶性が8100であった。得られた球状ニッケル粒子粉末の電子顕微鏡観察の結果、ほぼ真球状粒子が得

られていることが確認できた。

【0043】

【作用】本発明において最も重要な点は、噴霧熱分解の噴霧方法として減圧噴霧法を用いることにより、従来の二流体ノズルや超音波噴霧方法では非常に生産性の悪かった $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微細な球状金属粒子粉末を生産性よく得ることができること及び酢酸ニッケル水溶液若しくは酢酸ニッケル水溶液又は酢酸銅水溶液若しくは酢酸銅水溶液を噴霧熱分解溶液として用いたことによって、還元性ガスの使用量を低減でき、しかも、分散性に優れた緻密で純度が高い球状金属粒子粉末を得ることができるという事実である。

【0044】減圧噴霧法を用いることによって $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微細な球状金属粒子粉末を生産性よく得ることが可能となった理由について、本発明者は、従来の超音波噴霧法等では、噴霧する液滴の大きさをコントロールすることができないため、液滴に含まれる原料成分の濃度を低く抑えることによって微細な球状金属粒子粉末を生成しているため、単位時間当たりの収量を上げることが困難であったが、本発明においては、マイクロフィルターの細孔径を選択し、系内の圧力を一定にコントロールすることによって、 $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の微細な球状金属粒子粉末を得ることができるため、原料溶液の濃度を低く抑える必要がなく、そのため、単位時間当たりの収量を上げることができたものと考えている。

【0045】還元性ガスの使用量が低減できる理由として、本発明者は、酢酸ニッケル若しくは酢酸銅又は酢酸銅若しくは酢酸銅の熱分解時に還元性のCOガスが発生することによるものと考えている。

【0046】また、本発明においては、加熱炉の段数を多くして温度調節をより厳密に行い、更に、加熱炉の3段以降で最高温度になるように温度調節することによって、球状粒子で粒度分布が優れ、しかも、中空粒子を含まない緻密な粒子粉末を得ることができたものと考えている。

【0047】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0048】実施例1～4、比較例1～4、参考例1：出発原料の種類、原料溶液の濃度、マイクロフィルターの細孔径、系内の圧力、キャリアガスの種類及び流速、還元性ガスの種類及び濃度、加熱炉の温度及び $L/D$ を種々変化させた以外は、前記発明の実施の形態と同様にして球状金属粒子粉末を得た。

【0049】このときの製造条件を表1に、得られた球状金属粒子粉末の諸特性を表2に示す。

【0050】参考例1

濃度が $0.01 \text{ mol/l}$ の酢酸ニッケル水溶液 $500 \text{ ml}$ を超音波型噴霧器に入れた。超音波強度を $50 \text{ mW}$ とし、酢酸ニッケル水溶液の液面から、エアロゾルが発生していることを確認した後、水素ガスを $0.1 \text{ vol}$

%含有する窒素ガスをキャリアガスとして使用し、管内の流速が2cm/secになるように、セラミック製加熱炉に導入した。なお、用いた加熱炉のL/Dは50であった。

【0051】加熱炉の一段目から五段目までの加熱温度をそれぞれ250℃、500℃、800℃、850℃、850℃とし、エアロゾル中の溶剤を徐々に蒸発させた後、熱処理を行って、エアロゾル中で熱分解反応を生じ\*

※させた。加熱炉出口に電気集塵器を設置して粒子を捕集した。このとき集塵機入口のエアロゾルに対し、直流5000Vの電圧によるコロナ放電処理を行い、強制的に荷電させて、電気集塵器での捕集効率を高めた。

【0052】このときの製造条件を表1に、得られた球状金属粒子粉末の諸特性を表2に示す。

【0053】

【表1】

実施例 比較例 及び 参考例	出発原料 の種類	原料溶 液濃度 (mol/l)	金属粒子粉末製造条件												L/D (-)	収量 (mg/hr)
			噴霧条件		キャリアガス		還元性ガス		加熱炉の温度							
			マイクロフ ィーバー細孔 径	系内 圧力	種類	流速	種類	濃度	1段	2段	3段	4段	5段			
			(μm)	(kPa)		(cm/sec)		(vol%)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)	(℃)			
実施例1	酢酸ニッケル	0.1	3.0	66.5	窒素ガス	5.0	水素ガス	0.5	300	600	850	850	850	30	186	
# 2	ギ酸ニッケル	0.1	1.5	66.5	#	10.0	#	0.9	300	650	800	800	850	30	212	
# 3	酢酸銅	0.2	3.0	26.6	#	5.0	#	0.3	300	550	850	850	850	20	565	
# 4	酢酸ニッケル	0.1	3.0	66.5	#	2.5	#	0.1	200	500	800	850	850	50	182	
比較例1	硫酸ニッケル	0.1	3.0	66.5	#	5.0	#	0.5	300	500	750	750	750	30	212	
# 2	硝酸ニッケル	0.1	3.0	66.5	#	5.0	#	0.5	300	500	750	750	750	30	176	
# 3	塩化ニッケル	0.1	3.0	66.5	#	5.0	#	0.5	300	500	750	750	750	30	182	
# 4	硫酸ニッケル	0.1	3.0	66.5	#	5.0	#	0.5	700	800	800	800	800	30	182	
参考例1	酢酸ニッケル	0.01	---	---	#	2.0	#	0.1	250	500	800	850	850	50	4	

【0054】

※ ※【表2】

実施例 比較例 及び 参考例	金属粒子粉末の特性							
	金属粒子 の種類	形状	平均 粒子径 (μm)	幾何標準 偏差値 (-)	BET比 表面積値 (m <sup>2</sup> /g)	密度比 (-)	結晶性 (-)	体積固有 抵抗値 (Ω·cm)
実施例1	ニッケル	球状	0.021	1.46	41.3	0.83	8100	3.1×10 <sup>2</sup>
#2	ニッケル	球状	0.014	1.48	58.1	0.83	7900	3.9×10 <sup>2</sup>
#3	銅	球状	0.043	1.49	31.8	0.86	8000	4.6×10 <sup>3</sup>
#4	ニッケル	球状	0.031	1.39	44.6	0.86	7600	5.3×10 <sup>2</sup>
比較例1	ニッケル	球状	0.048	2.43	38.6	0.46	2600	4.3×10 <sup>4</sup>
#2	ニッケル	球状	0.053	1.96	38.7	0.52	3600	6.2×10 <sup>4</sup>
#3	ニッケル	粒状	0.045	1.83	37.6	0.53	2100	8.1×10 <sup>6</sup>
#4	ニッケル	球状	0.038	2.16	31.6	0.66	1800	6.5×10 <sup>5</sup>
参考例1	ニッケル	球状	0.021	1.53	56.5	0.90	8100	1.8×10 <sup>2</sup>

【0055】

40★純度の高い球状金属粒子粉末を生産性よく得ることがで

【発明の効果】本発明によれば、分散性に優れた緻密で★きる。

フロントページの続き

(72)発明者 奥山 喜久夫  
広島県東広島市鏡山1丁目4番1号広島大  
学工学部内

Fターム(参考) 4K017 AA03 BA03 BA05 CA01 DA01  
DA08 EJ02 EK05 FA02 FB06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**